

⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑪ Patentschrift  
⑪ DE 196 18 816 C2

⑤ Int. Cl. 6:  
C 01 B 3/32  
C 01 B 3/56

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑩ Patentinhaber:

Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑦ Erfinder:

Meusinger, Josefin, Dr., 04105 Leipzig, DE; Haart, Lambertus G.J. de, Dr., JE Heerlen, NL; Stimming, Ulrich, Prof.Dr., 52428 Aachen, DE

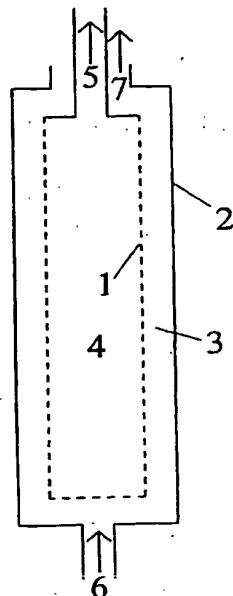
⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 44 23 587 A1  
DE 44 08 962 A1  
DE 41 31 309 A1  
DE 37 26 188 A1  
US 48 40 783  
EP 07 29 196 A  
EP 04 34 562 A1

CD-ROM PAJ: Patents Abstracts of Japan  
JP 06283189 A;

④ Membranreaktor zur Erzeugung von CO- und CO<sub>2</sub>-freiem Wasserstoff

⑤ Reaktor zur Umwandlung von Methanol in Wasserstoff  
- mit einer Membran (1) zur Unterteilung des Reaktors in zwei Kammern (3, 4), wobei die Membran eine Herausfiltrierung von CO<sub>2</sub> aus einem Wasserstoff-CO-CO<sub>2</sub>-Gemisch bewirkt,  
- mit Mitteln zur Einleitung von Methanol in die erste Kammer und zur Umsetzung des Methanols in wasserstoffhaltige Gase in dieser ersten Kammer,  
- mit Mitteln zur Umwandlung von CO in Methan in der zweiten Kammer.



DE 196 18 816 C2

DE 196 18 816 C2

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen Reaktor zur Umwandlung von Methanol in Wasserstoff sowie auf ein Verfahren zum Betreiben des Reaktors.

Aus der Druckschrift DE 44 23 587 A1 ist ein röhrenförmiger Reaktor zur Umwandlung von Methanol in Wasserstoff bekannt, der eine mit Pd/Ag versehene, wasserstoffabtrennende Membran aufweist. Die Membran dient der Abtrennung von Wasserstoff aus einem Reaktionsgemisch einer Methanol-Wasserstoff-Refomierung. Nachteilhaft weist der Reaktor das sehr teure Pd/Ag-Material auf.

Aus den Druckschriften EP 0 434 562 A1 sowie DE 41 31 309 A1 ist bekannt, daß mit Kohlenmonoxid unreinigter Wasserstoff vom Kohlenmonoxid durch Methanisierung befreit werden kann. Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus Wasserstoff sowie Katalysatoren für die Methanisierung von Kohlenoxiden sind ferner aus den Druckschriften DE 44 08 962 A1 und DE 37 26 188 A1 bekannt.

Aus den Druckschriften US 484 07 83, JP 06283189 A und EP 729196 A sind Verfahren zur Umwandlung von Methanol in Wasserstoff bekannt, gemäß denen Methanol in ein aus Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid bestehendes Gasgemisch umgewandelt und anschließend Kohlendioxids aus dem Gasgemisch entfernt wird.

Gedacht sind Reaktoren der eingangs genannten Art für einen Einsatz in Verbindung mit Brennstoffzellen und zwar insbesondere mit PEM-Brennstoffzellen. Die letzteren sollen zukünftig als Komponenten von elektrischen Antriebssystemen in Fahrzeugen eingesetzt werden.

Vorteilhaft kann in PEM-Brennstoffzellen im Vergleich zu anderen Brennstoffzellen ein polymerer Festelektrolyt verwendet werden, der eine einfache Handhabung und die Konstruktion von kompakten Zellen ermöglicht. PEM-Brennstoffzellen zeigen eine hohe Leistungsdichte von ca. 1 W/cm<sup>2</sup> bei Betriebstemperaturen von 80°C.

Für die Oxidation von reinem Wasserstoff in sauren Elektrolyten wie in der PEM-Brennstoffzelle erweist sich Platin (Pt) als der effektivste Elektrokatalysator. Da aber die für das Auto vorhandene Infrastruktur auch zukünftig genutzt werden, also flüssiger Brennstoff vertrieben werden soll, muß flüssiges Methanol im Fahrzeug durch eine Reformierungsreaktion zu Wasserstoff umgesetzt werden.

Nachteilhaft treten bei der Umsetzung von Methanol zu Wasserstoff Nebenprodukte wie CO auf, die als Katalysatorkatze für den Elektrokatalysator Pt wirken. Enthält also das Brenngas neben Wasserstoff auch CO, tritt eine drastische Minderung der Zelleistung ein.

Daher muß eine Gasnachbehandlung zur Erzeugung von Wasserstoffbrenngas mit einem CO-Gehalt kleiner 10 ppm zwischen Reformer und PEM-Brennstoffzelle durchgeführt werden. Die gewünschte Reinheit kann derzeit nur durch Nutzung einer Pd/Ag-Membran erreicht werden. Die Anschaffungskosten für eine solche Membran sind nachteilhaft sehr hoch.

Eine andere Möglichkeit, den Reinheitsanforderungen gerecht zu werden, basiert auf der chemischen Umsetzung von CO mit Wasserstoff zu Methan (Methanisierungsreaktion). Bei niedrigen Reaktionstemperaturen (180°C) und Verwendung von Edelmetallkatalysatoren gelingt es, den CO-Gehalt in einer derartigen Gasnachbehandlungseinheit auf 10 ppm abzusenken. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß zuvor das CO<sub>2</sub> aus dem Gasgemisch entfernt wurde. CO<sub>2</sub> unterliegt bei analogen Reaktionsbedingungen ebenfalls der Methanisierungsreaktion oder bei geringfügig höheren Reaktionstemperaturen der Konvertierung zu CO.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Reaktors,

der Methanol in Wasserstoff derart umwandelt, daß der Wasserstoff direkt als Brenngas in einer PEM-Brennstoffzelle eingesetzt werden kann, ohne daß teure Membranmaterialien wie Pd/Ag-Legierungen eingesetzt werden müssen.

Aufgabe der Erfindung ist ferner die Schaffung eines Verfahrens für den Betrieb des Reaktors.

Gelöst wird die Aufgabe durch einen Reaktor mit den Merkmalen des Hauptanspruchs. Der Reaktor dient der Durchführung des Verfahrens gemäß dem Nebenanspruch.

Der Reaktor weist eine Membran auf, die den Reaktor in zwei Kammer unterteilt. Die Membran filtert CO<sub>2</sub> aus einem Wasserstoff-CO-CO<sub>2</sub>-Gemisch heraus. Sie ist folglich praktisch undurchlässig für CO<sub>2</sub>, CO und vor allem Wasserstoff können die Membran passieren.

Insbesondere keramische Membranen sind bei der Erfindung vorgesehen.

In die erste Kammer wird Methanol eingeleitet und dort in Wasserstoff umgewandelt. Die Umwandlung erfolgt beispielsweise durch einen geeigneten Katalysator bei hierfür erforderlichen Umwandlungstemperaturen. Mittel zur Beheizung der ersten Kammer sorgen für die Bereitstellung der erforderlichen Umwandlungstemperaturen. CO und Wasserstoff permeieren durch die Membran in die zweite Kammer. Hier wird nun das CO in Methan umgewandelt.

Die in der zweiten Kammer entstandenen Produktgase sind praktisch frei von CO und CO<sub>2</sub>. Sie können nun direkt der Anodenseite einer (PEM-)Brennstoffzelle zugeführt werden.

Vorteilhaft sind Mittel vorgesehen, mittels derer aus den Restgasen (= nicht in die zweite Kammer diffundierte Reaktionsprodukte sowie nicht umgesetztes Methanol) Reaktionswärme für die Methanol-Reformierungsreaktion erzeugt wird. Als Mittel zur Erzeugung der Reaktionswärme ist beispielsweise ein konventioneller Brenner geeignet.

Bei einem vorteilhaft einfachen Aufbau besteht der Reaktor aus einer röhrenförmigen Membran, die sich im Inneren eines weiteren Rohres (Reaktionsrohr) befindet. Es entsteht so ein Ringspalt zwischen der Außenwand der Membran und der Innenwand des Reaktionsrohrs. Dieser Ringspalt ist mit einem Reformierungskatalysator gefüllt und übernimmt die Funktion der ersten Kammer (erste Zone). Erforderliche Reaktionswärme in der ersten Kammer wird durch Beheizen der Außenwand des Reaktionsrohrs zur Verfügung gestellt. Die zweite Kammer (zweite Zone) befindet sich innerhalb der röhrenförmigen Membran und ist mit einem Methanisierungskatalysator gefüllt.

Aufgrund des bestehenden Konzentrations- und Druckgefälles zwischen erster und zweiter Reaktorkammer wandern die in der ersten Kammer erzeugten Wasserstoff- und CO-Gase durch die Membran hindurch in die zweite Kammer. Nicht umgesetztes Methanol und die anderen (sauerstoffhaltigen) Reaktionsprodukte in der ersten Kammer verlassen den Reaktor über den Ringspalt.

Vorteilhaft sind Mittel vorgesehen, die die Restgase aus der ersten Kammer wieder heraus- und einem Heizmittel (Brenner) zuführen. Hier werden die Restgase erforderlichenfalls im Gemisch mit frischem Methanol verbrannt und so die Reaktionswärme für die Methanol-Reformierungsreaktion, also hier die Beheizung der ersten Reaktionszone erzeugt.

Das Wasserstoff-CO-Gemisch in der zweiten Kammer ist (hinreichend) frei von CO<sub>2</sub>. Es wird direkt mit dem Methanisierungskatalysator in der zweiten Kammer (Innenraum) des Reaktors kontaktiert und so das CO in Methan umgewandelt. Die Produktgase können dann der Anodenseite der PEM-Brennstoffzelle zugeführt werden.

Beim röhrenförmigen Aufbau ist eine stark endotherme mit einer stark exothermen Reaktion über die permeable

Membran in vorteilhafter Weise gekoppelt: Ein unerwünschter Temperaturanstieg im Methanisierungskatalysator wird durch die in der Hülle ablaufende Reformierungsreaktion verhindert.

Der Reaktor wird insbesondere aus keramischen Materialien hergestellt.

Die Membran besteht vorteilhaft aus einem Oxid auf Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{SiO}_2$ . Diese Materialien weisen bei Reaktionsbedingungen einer Methanolreformierung hohe Trennfaktoren für Wasserstoff/ $\text{CO}_2$  auf. Sie altern nicht, 10 sind unproblematisch bezüglich Formgebung und preiswert.

Die Erfindung wird anhand der Figur und der nachfolgenden Daten näher erläutert.

Die Figur zeigt im Querschnitt eine röhrenförmige Membran 1, die von einem einhüllenden Rohr 2 umgeben wird. 15 Der Ringspalt 3 bildet die erste Kammer. Die zweite Kammer 4 befindet sich im Inneren der röhrenförmigen Membran 1. Die Membran ist an einem Rohrende verschlossen. Am anderen Ende werden die Produktgase über eine Ableitung 5 einer PEM-Brennstoffzelle zugeleitet. Methanol wird 20 über eine Zuleitung 6 der ersten Kammer des Reaktors zugeführt. In der ersten Kammer entstehende Restgase werden über die Ableitung 7 einem hier nicht dargestellten Brenner zugeführt, der den Reaktor erforderlichenfalls von außen beheizt.

Ein Personenkraftwagen der Leistungsklasse 70 kW benötigt eine Brennstoffzelle, die 170 kW an elektrischer Leistung liefert. Daraus ergibt sich ein Wert für den bereitzustellenden Wasserstoffstrom von ca. 0,158 mol/s. Dieser Wasserstoff muß in reiner Form (weniger als 10 ppm CO) 25 nach der zweiten Kammer anfallen. Ausgehend von experimentell bestimmten Permeationsraten für keramische Membranen bei  $200^\circ\text{C}$  für Wasserstoff ( $20 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2/\text{s/Pa}$ ) ergibt sich bei einer Druckdifferenz von  $5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  eine mindestens notwendige Membranfläche von  $15,8 \text{ dm}^2$ .

Die Erzeugung des Wasserstoffs basiert auf der Methanolreformierung in der ersten Zone. Bei einer Temperatur von  $250^\circ\text{C}$  kann von der experimentell bestimmten Bildungsgeschwindigkeit von Wasserstoff ( $2-4 \text{ Nm}^3/\text{h/dm}^3_{\text{kat}}$ ) ausgehend, das notwendige Reformierungskatalysatorvolumen ermittelt werden:  $3,16 \text{ dm}^3$ . Werden 4 l eines hochaktiven Edelmetallkatalysators in der zweiten Reaktionszone plaziert, kommt es bei einer sich einstellenden Temperatur um  $180^\circ\text{C}$  zur Methanisierung des im Permeat enthaltenen CO's. Der bei der Reformierung entstehende Anteil von 45 2 Vol.-% CO wird so bei hinreichend kleinen Raumgeschwindigkeiten auf 10 ppm abgebaut.

#### Patentansprüche

##### 1. Reaktor zur Umwandlung von Methanol in Wasserstoff

- mit einer Membran (1) zur Unterteilung des Reaktors in zwei Kammern (3, 4), wobei die Membran eine Herausfilterung von  $\text{CO}_2$  aus einem 55 Wasserstoff-CO-CO<sub>2</sub>-Gemisch bewirkt,
- mit Mitteln zur Einleitung von Methanol in die erste Kammer und zur Umsetzung des Methanols in wasserstoffhaltige Gase in dieser ersten Kammer,
- mit Mitteln zur Umwandlung von CO in Methan in der zweiten Kammer.

##### 2. Röhrenförmiger Reaktor nach vorhergehendem Anspruch mit einer röhrenförmigen Membran (1), die die erste Kammer (3) von der zweiten Kammer (4) trennt.

##### 3. Verfahren zur Umwandlung von Methanol in Wasserstoff mit den Schritten:

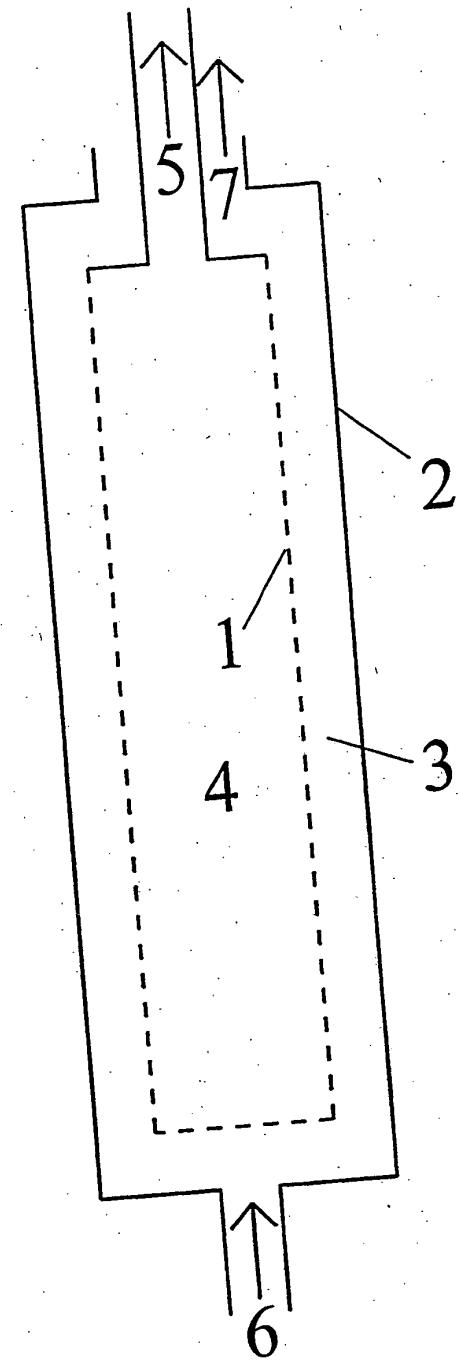
- Umwandlung von Methanol in ein Wasserstoff,

Kohlendioxid und Kohlenmonoxid enthaltendes Gas in einer ersten Kammer eines Reaktors,

- Abtrennung des Kohlendioxids aus dem Gasgemisch durch gleichzeitige Permeation von Kohlenmonoxid und Wasserstoff aus der ersten Kammer des Reaktors durch eine den Reaktor in zwei Kammern unterteilende Membran in die zweite Kammer des Reaktors,

- Umwandlung des Kohlenmonoxids in Methan.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



Figur